

Определение полициклических ароматических углеводородов в почвах с использованием газовой хроматографии – масс-спектрометрии

В.Д. Филимонов, Г.Б. Слепченко, М.Л. Белянин, А.С. Нартов*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Российская Федерация, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30*

**Адрес для переписки: Нартов Александр Сергеевич, E-mail: nartovalexander@gmail.com*

Поступила в редакцию 6 июля 2015 г., после доработки – 20 октября 2015 г.

Для определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в почве наиболее перспективным представляется метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). В работе изучены оптимальные условия и предложен алгоритм пробоподготовки образцов почвы с последующей идентификацией и измерением концентрации данных экотоксикантов в них указанным методом. Установлено, что из трёх исследованных экстрагентов (гексан, хлористый метилен, изопропанол), наиболее подходящим для извлечения ПАУ ожидается гексан. Рабочее время экстракции составило 1 час при температуре 68 °С (температура кипения гексана). Степень извлечения – 97 %. Сокращено число используемых реактивов (высокотоксичные или дорогостоящие растворители и стандарты) и расширен диапазон определяемых содержаний ПАУ по сравнению с существующими нормативными документами за счет сканирования по ионам с массами, соответствующим массам молекулярных ионов нафталина ($m/z = 128$), фенантрена и антрацена ($m/z = 178$) и пирена ($m/z = 202$). Погрешность определения полициклических ароматических углеводородов составляет не более 10 %. Применимость и проверка правильности предлагаемой методики определения ПАУ в почвах продемонстрирована на образцах, отобранных в районах г. Томска с различной экологической нагрузкой.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, газовая хроматография, масс-спектрометрия, методика, почвы.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 4, pp. 310-315

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.4.003

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by gas chromatography – mass-spectrometry

V.D. Filimonov, G.B. Slepchenko, M.L. Belyanin, A.S. Nartov*

National Research Tomsk Polytechnic University, Pr. Lenina, 30, Tomsk, 634050, Russian Federation

**Corresponding author: Alexander S. Nartov, E-mail: nartovalexander@gmail.com*

Submitted 06 July 2015, received in revised form 20 October 2015

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are carcinogenic toxicants that accumulate well in soil. Several different techniques for qualitative and quantitative determination of PAHs exist today, but all of them have their drawbacks outlined in the present article. Therefore, a new methodology was developed for qualitative and quantitative determination of PAHs in soil by gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS). It includes stages of sample preparation and analysis. The selection of optimal conditions for the identification of PAHs was carried out on four light PAHs (naphthalene, phenanthrene, anthracene and pyrene), as they have relatively low levels of carcinogenicity. The developed method is highly sensitive (detection limit of PAHs is $2 \cdot 10^{-3}$ µg/kg), fast and convenient for routine analyses. The range of concentrations of PAHs, which allows defining this technique as quite wide range (from 2 ng/kg to 4 mg/kg), was determined using the real samples of soil that had been selected in the city of Tomsk regions with different environmental pressures. The obtained experimental data allowed detecting and explaining some predictabilities of accumulation of PAHs in soils. In particular, the dependence of the concentration of PAHs from the environmental pressure in a certain area was demonstrated.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, gas chromatography, mass spectrometry, soil pollution.

Введение

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) образуются при неполном сгорании большинства видов топлива, преимущественно в температурном диапазоне 300-500 °С [1]. Бенз(а)пирен, один из сильнейших канцерогенов данного класса веществ, вместе с другими ПАУ оседает в частицах сажи и смолы на поверхности почвы [2]. Таким образом, очевиден большой вклад антропогенного фактора в проблему загрязнения окружающей среды ПАУ [3]. Благодаря повсеместному распространению процессов горения в современном мире, а также периодически происходящим разливам нефтепродуктов, существует опасность накопления ПАУ в объектах окружающей среды, поскольку они являются очень устойчивыми соединениями. При этом большинство из них обладают канцерогенным, мутагенным, тератогенным и биостимуляторным воздействием на организм [4].

Таким образом, мониторинг ПАУ в объектах окружающей среды является крайне актуальной задачей, требующей эффективной и в то же время доступной методики качественного и количественного определения этих экотоксикантов. Современное состояние аналитического контроля любого объекта, а особенно экологического, предъявляет жесткие требования к используемым методам контроля, такие как: экспрессность, простота в исполнении, автоматизация процесса, универсальность, низкая стоимость анализа, обеспечение методик количественного химического анализа улучшенными метрологическими характеристиками (расширенный диапазон определяемых компонентов, низкая погрешность измерений, воспроизводимость результатов и другие).

На настоящий момент разработано немало различных методик по определению в почвах ПАУ, хотя в России нормативно установлено ПДК только для бенз(а)пирена, которая составляет 20 мкг/кг почвы с учётом фона [2]. Несмотря на то, что различными авторами продолжают предлагаться методики, основанные на применении различных аналитических методов (высокоэффективная жидкостная хроматография, вольтамперометрические методы), наиболее подходящими методами анализа ПАУ остаются газохроматографические методы анализа с разными вариантами детектирования. Наиболее перспективным представляется метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией [5, 6]. Данный метод, в отличие от ВЭЖХ, позволяет за относительно короткое время анализа разделить множество компонентов почвы и предоставить качественную и количественную информацию о составе исследуемого образца при своей доступности. Однако данные методики не позволяют обнаружить ПАУ на уровне ниже 0.01 мг/кг, что существенно ограничивает возможности метода. Также авторами предлагается исполь-

зовать изотопно-меченные вещества с изотопными метчиками в качестве внутренних стандартов, что существенно повышается стоимость анализа.

При разработке алгоритма анализа почв важнейшей проблемой является пробоподготовка. Именно эта стадия вносит максимальную долю погрешности при количественном анализе [7]. Для наиболее точной идентификации и количественного определения интересующих компонентов необходимо по возможности максимально избавляться от влияния матрицы.

Для этого авторами [8] предлагается дополнительная модификация некоторых узлов хроматографа. Извлечение ПАУ из почв субкритической водой [9] проходит при условиях, не всегда достижимых в обычных лабораториях (температура воды 250 °С при давлении 100 атм).

Наиболее высокими аналитическими показателями из существующих на сегодняшний день, обладают методики, предложенные ведущими компаниями-производителями хроматографического оборудования [10-12], но в них не приведена полнота извлечения ПАУ из почв. Авторами [11, 13] предлагается ультразвуковая экстракция, что не исключает вероятность частичного разрушения ПАУ при пробоподготовке.

Таким образом, целью данной работы является разработка методики определения ПАУ в почвах методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии без применения внутренних стандартов, токсичных и дорогостоящих веществ, с сокращением времени анализа и более низким пределом их обнаружения в сравнении с существующими методиками, а также апробация данной методики на реальных образцах почвы с различной экологической нагрузкой.

Реактивы и оборудование

Образцы почвы были отобраны по методу конверта в различных районах г. Томска (верхний слой, толщиной до 5 см). В качестве экстрагентов использовали гексан, хлористый метилен и изопропанол. Фильтрацию образцов проводили на фильтрах PhenexNY с размером частиц 0.45 мкм, очистку – на хроматографической колонке с силикагелем MN Kieselgel 60 с диаметром частиц 0.015-0.04 мм. Анализ образцов осуществляли на газовом хроматографе Agilent 7890A с масс-спектрометрическим детектором Agilent5975C. Количественное определение выполняли по градуировке, построенной по растворам стандартных образцов нафталина, фенантрена, антрацена и пирена в гексане. Выбор данных веществ объясняется их относительно низкой токсичностью и доступностью по сравнению с более тяжёлыми ПАУ, а также тем, что бенз(а)пирен имеет гораздо более низкий фактор отклика по сравнению с вышеперечисленными соединениями.

Результаты и их обсуждение

Для подбора наиболее оптимальных условий пробоподготовки были проведены эксперименты, в которых последовательно варьировали количество экстрагента, температура и время экстракции, а также сам экстрагент. В ходе экспериментов было установлено, что из трёх исследованных экстрагентов (гексан, хлористый метилен, изопропанол), наиболее подходящим для извлечения ПАУ является гексан как наименее полярный из приведённого списка. На рис. 1 приведены хроматограммы

трёх экстрактов одного образца почвы, полученных в различных экстрагентах. Нафталин и антрацен присутствуют только в гексановом экстракте.

Определение наилучших условий извлечения ПАУ гексаном проводили на образцах почвы с внесённой искусственно навеской нафталина (250 мкг/кг). В результате были выявлены следующие параметры пробоподготовки: достаточный объём экстрагента – 20 мл на 1 г сухого образца (степень извлечения – 98 %). На рис. 2 представлены хроматограммы, полученные после экстракции объёмами 5, 10, 15 и 20 мл гексана. Рабочее время экс-

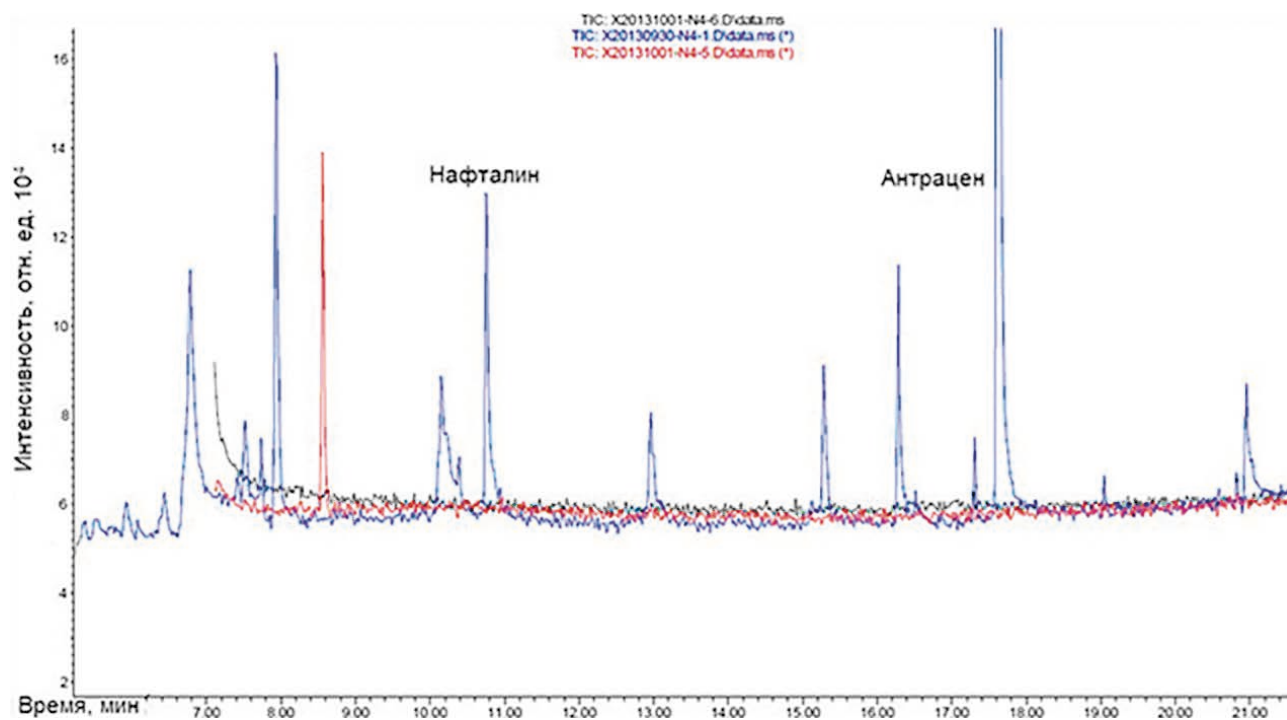


Рис. 1. Сравнение различных экстрагентов по способности к извлечению ПАУ из почвы

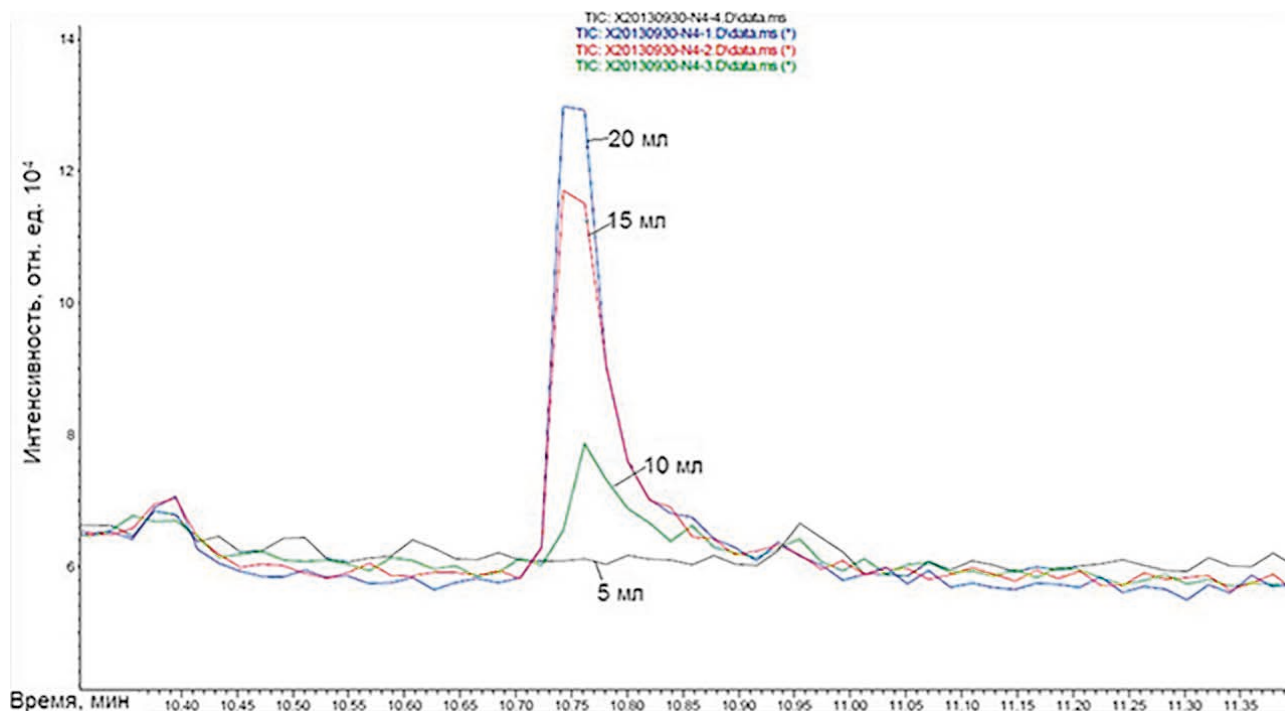


Рис. 2. Хроматограммы экстрактов, полученных при извлечении нафталина различными объемами гексана

Таблица 1

Результаты проверки правильности данных о содержании ПАУ в почве ж/д станции «Контейнерная площадка», полученных по разработанной методике

Определяемое вещество	Нафталин		Фенантрен		Антрацен		Пирен	
Концентрация в исходном образце, мкг/кг	25.2 ± 0.2		60.1 ± 0.3		54.1 ± 0.2		$(3.55 \pm 0.01) \cdot 10^2$	
Введено, мкг/кг	10	25	25	50	25	50	$2.0 \cdot 10^2$	$3.5 \cdot 10^2$
Найдено в образце с добавкой, мкг/кг	35.7 ± 0.2	49.5 ± 0.2	85.7 ± 0.3	110.7 ± 0.4	78.5 ± 0.3	103.6 ± 0.3	$(5.54 \pm 0.01) \cdot 10^2$	$(7.06 \pm 0.01) \cdot 10^2$

тракции составляет 1 час при температуре 68 °С (температура кипения гексана) Степень извлечения – 97 % (отбор проб производили каждые 10 минут).

После пробоподготовки экстракты были отфильтрованы и очищены на хроматографической колонке с силикагелем с последующей промывкой 30 мл гексана. При этом на модельных растворах были экспериментально определены общие потери конкретных ПАУ на стадии пробоподготовки, которые составили (в процентах от исходного содержания): нафталина – 1.0, антрацена – 1.6, фенантрена – 6.4 и пирена – 7.0 %.

После упаривания экстрагента и разбавления сухого остатка в 1 мл гексана образцы были проанализированы на газовом хроматографе с колонкой HP-5MS (длина 30 м, диаметр 0.25 мм, толщина нанесённой фазы 0.25 мкм) с масс-спектрометрическим детектором при следующих условиях: температурная программа: изотерма при 70 °С в течение 5 минут, затем нагрев до 250 °С со скоростью 10 °С/мин; изотерма при 250 °С в течение 15 минут; объём ввода образца – 1 мкл, без деления потока; сканирование проводили по ионам с массами, соответствующим массам молекулярных ионов нафталина ($m/z = 128$), фенантрена и антрацена ($m/z = 178$) и пирена ($m/z = 202$). В этом режиме увеличивается время сканирования заданного иона и

за счёт более высокой частоты сканирования точнее измеряется площадь сигнала, а также увеличивается соотношение сигнал/шум, что позволяет повысить воспроизводимость и точность получаемых результатов. Времена удерживания: нафталин – 10.70 минут; фенантрен – 17.79 минут; антрацен – 17.95 минут; пирен – 22.09 минут.

Поскольку почвы являются сложными многокомпонентными матрицами, подобрать доступный внутренний стандарт для количественного определения интересующих компонентов довольно затруднительно. Поэтому в данной работе расчёт концентрации ПАУ в образцах проводили по градуировке, что позволило значительно сократить время пробоподготовки по сравнению с методиками, предлагающими использование внутреннего стандарта. Корреляция градуировочных графиков по четырём исследованным ПАУ была не ниже 99.4 %. Предел обнаружения ПАУ составил $2 \cdot 10^{-3}$ мкг/кг. Доверительный интервал для каждого образца был рассчитан согласно [14]. Относительное значение СКО сигнала по площади пика при трёхкратном введении одной пробы составило 1.2 %. Значение соотношения сигнал/шум принималось равным 38 согласно протоколу поверки прибора.

Проверку правильности методики осуществляли методом «введено-найденно» известного ко-

Таблица 2

Результаты определения ПАУ различными способами в почвах с различной экологической нагрузкой

Почвы	Содержание ПАУ, мкг/кг							
	Нафталин		Фенантрен		Антрацен		Пирен	
	МУК	методика	МУК	методика	МУК	методика	МУК	методика
Берег р. Томь	Менее 0.01	$(3.11 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	Менее 0.01	$(1.00 \pm 0.01) \cdot 10^{-4}$	Менее 0.01	$(1.00 \pm 0.01) \cdot 10^{-4}$	Менее 0.01	$(1.00 \pm 0.01) \cdot 10^{-4}$
Дворовая территория в окраинном районе	Менее 0.01	$(0.49 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$	0.012 ± 0.04	$(1.65 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$	0.01 ± 0.04	$(1.60 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$	Менее 0.01	$(1.40 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$
Южный переезд (ж/д и автомобильный транспортный узел)	0.18 ± 0.02	0.21 ± 0.02	0.41 ± 0.06	0.37 ± 0.02	0.57 ± 0.08	0.53 ± 0.06	0.76 ± 0.09	0.87 ± 0.06

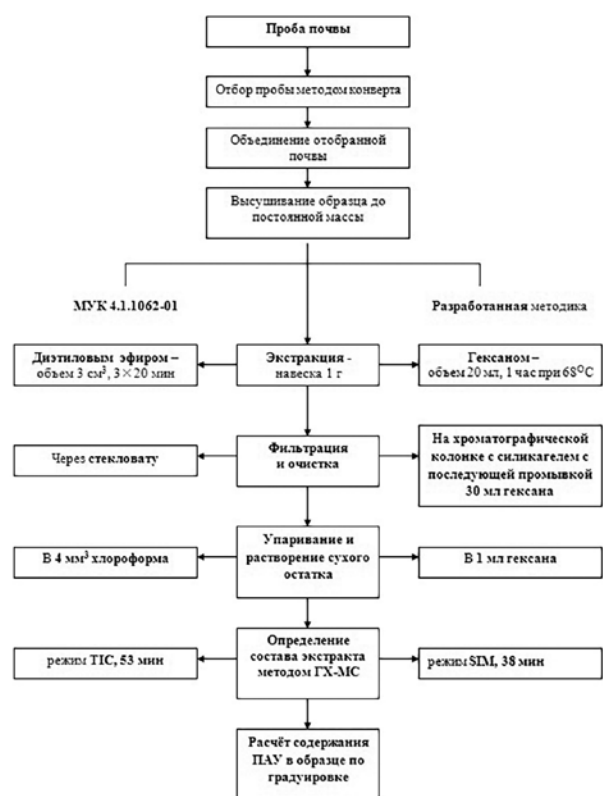


Рис. 3. Схематичное сравнение предлагаемой методики с МУК 4.1.1062-01

личества ПАУ в образец почвы. Данные проверки правильности приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены результаты определения ПАУ различными способами в почвах с различной экологической нагрузкой. Результаты определения ПАУ в различных почвах по МУК 4.1.1062-01 и по предложенной методике удовлетворительно согласуются. Сравнительная схема предлагаемой методики и МУК 4.1.1062-01 представлена на рис. 3. Диапазон определяемых содержаний ПАУ значительно расширен, относительная погрешность определения составляет около 10 %.

Выполненные исследования расширяют возможности использования метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для количественного определения ПАУ в сложных природных объектах – почвах. Разработанная методика позволяет проводить оперативный экспрессный контроль анализируемых объектов с высокой чувствительностью и точностью.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Госзадания «Наука» № 2387, часть работы выполнялась при поддержке Госзадания «Наука» № 4.1991. 2014/К.

Acknowledgements

This work was supported by the state job «Наука» № 2387, part of this work was supported by the state job «Наука» № 4.1991. 2014/К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kwon E. E., Castaldi M. J. Mechanistic Understanding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Thermal Degradation of Tires under Various Oxygen Concentration Atmospheres // *Environ. Sci. Technol.* 2012. № 46. P. 12921-12926.
2. МУК 4.1.1274-03. Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, донных отложений и твёрдых отходов методом ВЭЖХ с использованием флуориметрического детектора. М.: Минздрав России. 2003. 24 с.
3. Hafner W.D., Carlson D.L., Hites R.A. Influence of Local Human Population on Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39, № 19. P. 7374-7379.
4. Кырова С.А., Ситников А.С., Бордунов С.В. Анализ уровня загрязнения приоритетными экотоксикантами в г. Абакане республики Хакасия // *Вестник Томского государственного педагогического университета.* 2006. № 6. С. 83-86.
5. МУК 4.1.1062-01 Методы контроля. Химические факторы. Определение органических веществ в почве и отходах производства и потребления. Хромато-масс-спектрометрическое определение труднелетучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления. М.: Минздрав России. 2001. 9 с.
6. М-МВИ-202-07 Методика выполнения измерений массовой доли полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ) в пробах почвы, донных отложений и твердых отходов методом хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. РФ.1.31.2011.09357.ВНИИМ, 2009-2014. [Электронный ресурс]: <http://fhi.vniim.ru> (дата обращения 07.12.2014).
7. Цымбалюк К.К., Деньга Ю.М., Антонович В.П. Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды (Обзор) // *Методы и объекты химического анализа.* 2013. Т. 8, № 2. С. 50-62.
8. Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the NIST Standard Reference Material (SRM1649A) Urban Dust Using Thermal Desorption GC/MS / Waterman D. [et al.] // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. P. 3563-3567.
9. Сушкова С.Н., Минкина Т.М., Борисенко С.Н. Бенз(а)пирен в почвах и методы его извлечения. Экстракция субкритической водой. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 100 с.
10. Zhao S., Zhai A. Screening PAHs in Soil Using RTL Database with SambiQQuEChERS Extraction Kits and Agilent 5975T LTM GC/MS [Электронный ресурс]: <http://www.crawfordscientific.com/downloads/Application-Notes/5990-6324EN.pdf> (дата обращения 08.11.2014)
11. Consolidated GC-MS/MS Analysis of OCPs, PAHs, and PCBs in Environmental Samples / I. Dobbeleer [et al.] // *Thermo Fisher Scientific.* 2012.
12. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)/ Method 8270D // *Agilent Technologies* [Электронный ресурс]: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8270d.pdf> (дата обращения 07.12.2014)
13. Dong Ch.-D., Chen Ch.-F., Chen Ch.-W. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Industrial Harbor Sediments by GC-MS // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2012. V. 9. P. 2175-2188.
14. ПМГ76-2004. Рекомендации по межгосударственной стандартизации Внутренний контроль качества резуль-

татов количественного химического анализа. М.: Стандартинформ. 2011. 86 с.

15. К механизму механохимической димеризации антрацена. Кристаллический фенантрен в условиях высокого давления и сдвига / А.А. Политов [и др.] // Журнал структурной химии. 2010. Т. 51, № 6. С. 1103-1108.

REFERENCES

1. Kwon E. E., Castaldi M. J. [Mechanistic Understanding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Thermal Degradation of Tires under Various Oxygen Concentration Atmospheres]. *Environment Science Technology*, 2012, vol. 46, pp. 12921-12926. doi: 10.1021/es303852e
2. МУК 4.1.1274-03 *Metodicheskie ukazaniia. Izmerenie massovoi doli benz(a)pirena v probakh pochvy, gruntov, donnykh otlozhenii i tverdykh otkhodov metodom VEZhKh s ispol'zovaniem fluorimetricheskogo detektora*. [Guidance 4.1.1274-03. Measurement of the mass fraction of benzo (a) pyrene in soil samples, soil, sediments and solid waste by HPLC using fluorimetric detection]. Moscow, Russian Ministry of Health, 2003. 24 p. (in Russian).
3. Hafner W.D., Carlson D.L., Hites R.A. [Influence of Local Human Population on Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations]. *Environment Science Technology*, 2005, vol. 39, no 19, pp. 7374-7379. doi: 10.1021/es0508673
4. Kyrova S.A., Sitnikov A.S., Bordunov S.V. [Analysis of the level of pollution priority ecotoxicants in Abakan Republic of Khakassia]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta* [Tomsk State Pedagogical University bulletin], 2006, no. 6, pp. 83-86 (in Russian).
5. МУК 4.1.1062-01. *Metodicheskie ukazaniia. Opredelenie organicheskikh veshchestv v pochve i otkhodakh proizvodstva i potrebleniia. Khromato-mass-spektrometricheskoe opredelenie trudnoletuchikh organicheskikh veshchestv v pochve i otkhodakh proizvodstva i potrebleniia* [Guidance 4.1.1062-01. Determination of organic matter in the soil and waste production and consumption. Chromatography-mass spectrometric determination of nonvolatile organic compounds in the soil and waste production and consumption]. Moscow, Russian Ministry of Health, 2001. 9 p. (in Russian).
6. М-МВИ-202-07. *Metodika vypolneniia izmerenii massovoi doli poliadernykh aromaticeskikh uglevodorodov (PAU) v probakh pochvy, donnykh otlozhenii i tverdykh otkhodov metodom khromato-mass-spektrometrii s izotopnym razbavleniem*. [M-МВИ-202-07. Method of measurement. Methods of measurement of the mass fraction of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in samples of soil, sediment and solid wastes by gas chromatography-mass spectrometry with isotope dilution]. VNIIM, 2009-2014. Available at: <http://fhi.vniim.ru> (accessed 7 December 2014) (in Russian).
7. Tsybaliuk K.K., Den'ga Iu.M., Antonovich V.P. [Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the environment (Review)]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis], 2013, vol. 8, no. 2, pp. 50-62 (in Russian).
8. Waterman D., Horsfield B., Leistner F., Hall K., Smith S. [Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the NIST Standard Reference Material (SRM1649A) Urban Dust Using Thermal Desorption GC/MS]. *Analytical Chemistry*, 2000, no. 72, pp. 3563-3567. doi: 10.1021/ac991372x
9. Sushkova S.N., Minkina T.M., Borisenko S.N. *Benz(a)piren v pochvakh i metody ego izvlecheniia. Ekstraktsiia subkriticheskoi vody* [Benzo(a)pyrene in soils and methods of extraction. Subcritical water extraction]. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 100 p. (in Russian).
10. Zhao S., Zhai A. Screening PAHs in Soil Using RTL Database with SampliQQuEChERS Extraction Kits and Agilent 5975T LTM GC/MS. 2011. Available at: <http://www.crawford-scientific.com/downloads/Application-Notes/5990-6324EN.pdf> (accessed 8 November 2014).
11. Dobbeleer I., Gummersbach J., Huebschmann H.-J., Mayer A., Silcock P. [Consolidated GC-MS/MS Analysis of OCPs, PAHs, and PCBs in Environmental Samples]. *Thermo Fisher Scientific*, 2012.
12. *Agilent Technologies. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)/ Method 8270D*. Available at: <http://www.epa.gov/osw/hazard/test-methods/sw846/pdfs/8270d.pdf> (accessed 7 December 2014).
13. Dong Ch.-D., Chen Ch.-F., Chen Ch.-W. [Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Industrial Harbor Sediments by GC-MS]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2012, no 9, pp. 2175-2188. doi: 10.3390/ijerph9062175
14. RMG76-2004. *Rekomendatsii po mezhgosudarstvennoi standartizatsii. Vnutrennii kontrol' kachestva rezul'tatov kolichestvennogo khimicheskogo analiza*. [Recommendations on interstate standardization RMG76-2004 Internal quality control of the results of quantitative chemical analysis]. Moscow, Standartinform, 2011. 86 p. (in Russian).
15. Polotov A.A., Chupakhin A.P., Tapilin V.M., Bulgakov N.N., Druganov A.G. [The mechanism of mechanochemical dimerization of anthracene. Crystalline phenanthrene under high pressure and shear]. *Zhurnal strukturnoi khimii* [Journal of structural chemistry], 2010, vol. 51, no. 6, pp. 1103-1108.